第28卷 第4期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.4
2016年7月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jul. 2016

Cr对Fe-*x*Cr-5Al合金抗KCl-ZnCl₂盐膜腐蚀的影响

沈 杰[1] 潘太军[1,2,3] 陈 杨[1] 胡 静[1,3]

1. 常州大学材料科学与工程学院 常州 213164;
2. 常州大学材料 表面科学与技术江苏省重点实验室 常州 213164;
3. 常州大学 江苏省光伏科学与工程协同创新中心 常州 213164

摘要: 研究了不同Cr含量的Fe-xCr-5Al合金 (x=10%,15%,20%,原子分数) 在 $KCl-ZnCl_2$ 盐膜下在600 ℃空气中的腐蚀行为。结果表明,与无盐膜条件下合金的氧化相比,3种材料在 $KCl-ZnCl_2$ 盐膜下均发生了加速腐蚀,其表面氧化铬膜在氯化物盐中发生溶解,且合金中较高Cr含量并没有有效提高合金抗氯化腐蚀的能力。在氯化盐中合金发生快速腐蚀主要是由于氧化铬溶解生成了铬酸盐,使得合金表面形成疏松的富Fe氧化产物。基于热力学相图讨论了合金在氯化物盐中的腐蚀机制,并揭示了Cr的作用机制。

关键词: Fe-Cr-Al合金 腐蚀 $KCl-ZnCl_2$ Cr效应

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)04-0307-06

Effect of Cr on Corrosion Resistance of Fe-*x*Cr-5Al Alloys Beneath KCl-ZnCl₂ Deposits

SHEN Jie[1], PAN Taijun[1,2,3], CHEN Yang[1], HU Jing[1,3]

1. School of Material Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164,China;
2. Key Laboratory of Advanced Metallic Materials of Changzhou City, Changzhou 213164, China;
3. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Photovolatic Science and Engineering, Changzhou 213164, China

Abstract: The corrosion of three Fe-*x*Cr-5Al alloys containing 10%, 15% and 20%Cr(atomic fraction) is investigated beneath $KCl-ZnCl_2$ deposits in air at 600 ℃. Compared to their oxidation in air without salt films, all the alloys suffer from accelerated oxidation in the presence of salt deposits due to the dissolution of chromia in the chlorides. The corrosion resistance of the alloys could not be effectively improved by the additions of high Cr content. The accelerated corrosion of Fe-*x*Cr-5Al alloys induced by $ZnCl_2$-KCl salts is attributed to the dissolution of the protective chromia in the melt, leading to the formation of loose and non-adherent scales on the surface of these alloys. The effect of Cr in Fe-Cr-Al alloys is clarified, and the accelerated degradation mechanism is also discussed in terms of the relevant thermodynamical phase stability diagrams.

Key words: Fe-Cr-Al alloy, corrosion, $KCl-ZnCl_2$, effect of Cr

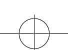
定稿日期: 2015-11-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51101023),江苏省产学研项目 (SBY2016020203) 和常州市科技项目(CF20140004) 资助

作者简介: 沈杰,男,1992年生,硕士生

通讯作者: 潘太军,E-mail: tjpan@cczu.edu.cn,研究方向为材料腐蚀与防护

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.308



1 前言

目前，世界各国广泛采用焚烧和气化技术处理城市生活垃圾，然而由于垃圾成分复杂，在焚烧和气化处理过程中往往会产生低熔点富含重金属如(Pd、Zn、Sn等) 和碱金属 (Na、K、Ca等) 的硫酸盐或氯化盐的灰分，这些低熔点重金属组分通常会沉积在焚烧炉或气化处理过程中的水冷壁以及热交换器等热力构件表面，导致这些材料表面保护性氧化膜发生退化，缩短了这些设备的服役寿命，最终发生提前失效[1-3]。因此研究金属热力构件材料在氯化环境中的腐蚀过程和失效机理，对延长材料的使用寿命并开发高效、低成本的保护性涂层具有重要意义。

通常具有良好的抗高温腐蚀性能的金属或合金材料主要是依靠其表面形成致密的Cr_2O_3或Al_2O_3保护膜。研究[4-6]表明，Cr并不能有效提高合金的抗氯化盐腐蚀性能，而Al在提高合金抗氯化盐腐蚀性能方面似乎比Cr更有效，因为含Al合金或涂层在这些氯化环境中形成的氧化铝层可有效阻碍腐蚀性氯化物向基体渗透[7-9]，从而提高合金的抗氯化腐蚀能力。然而，到目前为此，合金中Cr和Al同时存在对合金氯化物腐蚀机制的影响还不是很清晰，因此有必要揭示它们协同作用下的抗氯化腐蚀作用机制。本文研究了3种Cr含量的Fe-*x*Cr-5Al合金在KCl-$ZnCl_2$盐膜作用下的腐蚀行为，探索Cr与Al的协同作用机制。

2 实验方法

实验所选材料为Fe-10Cr-5Al，Fe-15Cr-5Al和Fe-20Cr-5Al (原子分数) 3种合金。选择纯金属Fe、Cr和Al为原材料，采用非自耗电弧熔炼而获得3种合金。合金的实际成分为 (原子分数): 10.45Cr-5.41Al(Fe-10Cr-5Al) 、15.58Cr-4.59Al (Fe-15Cr-5Al) 和20.32Cr-5.34Al (Fe-20Cr-5Al)。将合金锭线切割成10 mm×10 mm×1.5 mm的片状试样，然后采用砂纸逐级打磨到800#后在丙酮和去离子水中清洗，晾干。在涂盐过程中先配制$ZnCl_2$-KCl (摩尔比60∶40)溶液，然后在经过预热后的合金试样表面涂盐，其涂盐量控制在2.0 mg/cm^{2}左右。用Pt丝悬挂试样置于石英坩埚中，并将其放置在水平炉中在600 ℃空气中进行氧化测试。间隔一定的时间后取出石英坩埚待其冷却后连同坩埚一起称重，称量用电子天平的精度为0.01 mg。同时，为了对比，也进行了无盐膜条件下的纯氧化实验。实验结束后用环氧树脂镶嵌试样，并在煤油介质中进行研磨与抛光。采用JSM-6360LA&Ex54175JMU扫描电镜 (SEM/EDX) 和D/MAX2500VB3+/PC X射线衍射 (XRD) 技术对样品腐蚀产物进行分析。

3 实验结果

3.1 腐蚀动力学

图1给出了3种合金在有盐膜和无盐膜条件下的氧化动力学曲线。在无盐膜时所有试样的氧化增重极小。相反在有盐膜时，所有合金均发生了加速腐蚀，其中Fe-15Cr-5Al和Fe-20Cr-5Al合金在前2 h内的腐蚀增重非常快，而2 h后的腐蚀增重减缓；Fe-10Cr-5Al在最初8 h内的氧化增重小于其余两种合金，但随后其氧化增重明显高于其余合金。氧化24 h后，Fe-10Cr-5Al合金的氧化增重最大，Fe-20Cr-5Al次之，Fe-15Cr-5Al最小。显然，增加Cr含量并不能很有效地提高合金抗腐蚀性能。

3.2 腐蚀产物截面形貌与组成

图2~4为3种合金在氯化物盐膜中腐蚀后的截面形貌。可见，合金表面均形成了疏松的腐蚀产物，由于膜层与基体粘附性差，腐蚀产物部分出现剥离现象。Fe-10Cr-5Al合金表面腐蚀产物分为两层，外层主要为疏松的氧化铁，能谱分析结果显示其中含少量Cr(2%~3%)、Zn(3%~4%)，K(1%~2%) 和Cl(2%~3%)(原子分数)。内腐蚀层相对较薄，主要为Fe、Cr和Al的混合氧化物，Cr含量较高 (约17%)，内层腐蚀产物膜与基体间出现明显的裂缝，腐蚀产物粘附性差，并且在膜/合金界面处出现铝富集区域。

Fe-15Cr-5Al合金表面的腐蚀产物与Fe-10Cr-5Al合金类似，但其厚度略有降低，外层也为疏松的

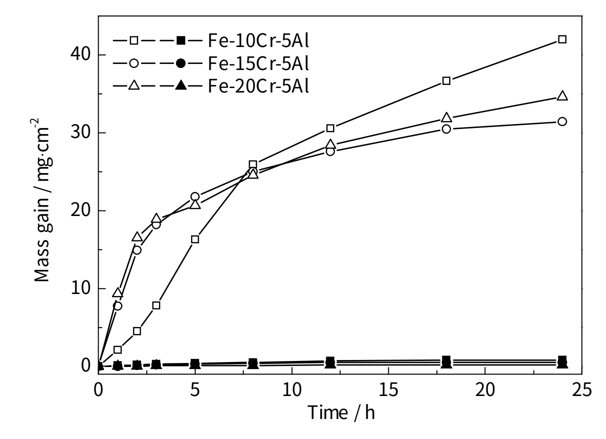


图1 Fe-*x*Cr-5Al合金在盐膜和无盐膜条件下于600 ℃空气中的腐蚀动力学曲线

Fig.1 Kinetic curves for the oxidation of three Fe-*x*Cr-5Al alloys (*x*=10%, 15%, 20%) in air for 24 h at 600 ℃ with (solid marks) and without $ZnCl_2$-KCl salt deposits (open marks)

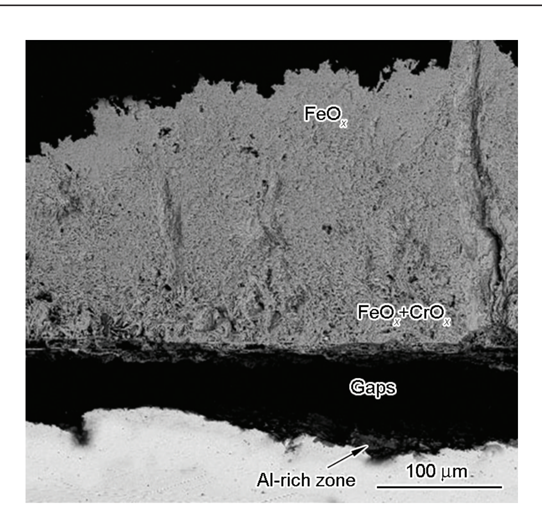


图2 Fe-10Cr-5Al合金在盐膜下600 ℃时腐蚀24 h后的截面形貌

Fig.2 Micrograph (SEM/BEI) of a cross section of Fe-10Cr-5Al corroded beneath $ZnCl_2$-KCl deposit in air for 24 h at 600 ℃

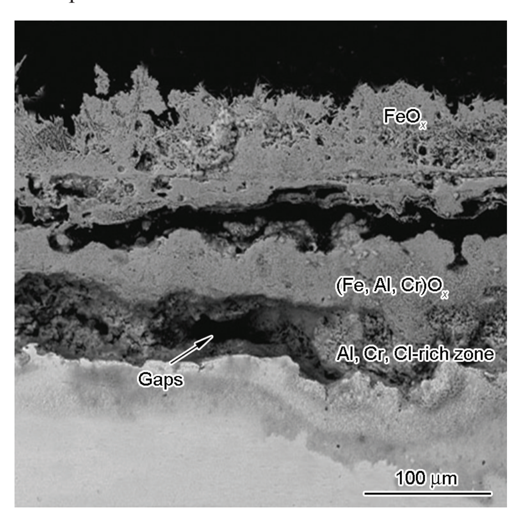


图3 Fe-15Cr-5Al合金在盐膜下600 ℃时腐蚀24 h后的截面形貌

Fig.3 Cross sectional micrograph of Fe-15Cr-5Al corroded beneath $ZnCl_2$-KCl salt deposit in air for 24 h at 600 ℃

Fe_2O_3层，并含少量Zn、K (各约2%~3%)，内层为Fe、Al、Cr氧化物，同时含Zn，K和Cl(各约2%~3%)。在腐蚀产物膜/合金界面处有较高含量的Al、Cr和Cl，而且合金界面存在氯化物盐导致的污染区，此区域内Zn(约2%~3%)、K(约2%) 和Cl(3%)。此外，在腐蚀产物/合金界面出现大的孔洞和裂缝。

Fe-20Cr-5Al合金 (图4) 表面的腐蚀产物与基体分离，腐蚀产物外层主要为铁铬的混合氧化物，内含有少量Zn和K，内层氧化物富含Cr和Al，在膜/合金界面处富Al，同时检测到少量氯。

综合比较发现在$ZnCl_2$-KCl盐膜下，3种合金均

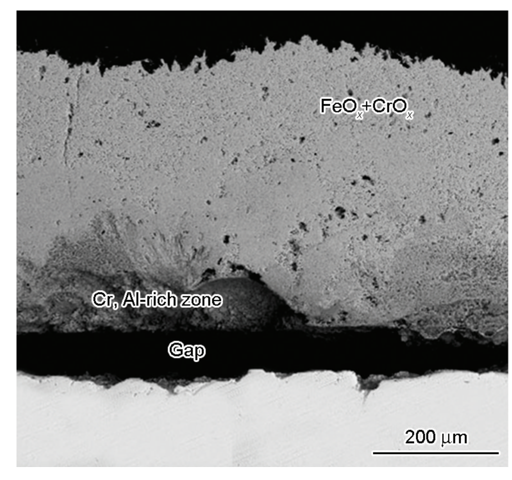


图4 Fe-20Cr-5Al合金在盐膜下600 ℃时腐蚀24 h后的截面形貌

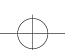
Fig.4 Micrograph (SEM/BEI) of a cross section of Fe-20Cr-5Al corroded beneath $ZnCl_2$-KCl salt deposit in air for 24 h at 600 ℃

发生了加速腐蚀，形成了比较厚的腐蚀产物膜，Cr含量的增加并没有有效地提高合金的抗氯化物盐腐蚀能力，这与腐蚀过程中合金表面保护膜在氯化物中的溶解密切相关。相反，在纯氧化条件下3种合金表面均形成了一层很薄的保护性氧化铬膜。由于氧化膜很薄，因此论文中没有给出对应样品的截面形貌照片。

4 讨论

金属或合金材料在高温条件下保持有优良的抗氧化性能，主要依靠其表面形成保护性的Al_2O_3或Cr_2O_3膜。只有当合金中的Al和Cr的含量达到临界值以上，合金表面才能形成致密的氧化铝或氧化铬膜。在纯氧化性气氛中Fe-Cr合金在600 ℃时形成保护性氧化铬膜的临界Cr含量大约在15%~20% (质量分数) 左右[10]。然而Fe-Cr合金能否通过选择性氧化形成单一氧化铬膜所需的临界Cr含量除了与合金元素有关外，还随环境温度、合金微观组织结构、环境中腐蚀介质等变化而变化[11,12]。所以尽管本研究中的Fe-Cr-Al系列合金在空气中表面能形成单一的Cr_2O_3膜，但是一旦环境体系发生变化，引入氯化盐，其表面的氧化膜特性也就发生了变化，表面保护性膜就发生退化。在氯化盐膜下Fe-Cr-Al合金的腐蚀速率要远远大于其在空气中的氧化速率，而且增加合金中的Cr含量并没有有效地提高合金的抗氯化物盐腐蚀能力。合金的腐蚀过程可以根据以下的热力学相图进行分析讨论，其中，本研究所提供的相图是根据热力学数据手册计算绘制而成。

图5给出了Fe/Zn-Cl-O，Cr/Zn-Cl-O，Cr/K-Cl-O



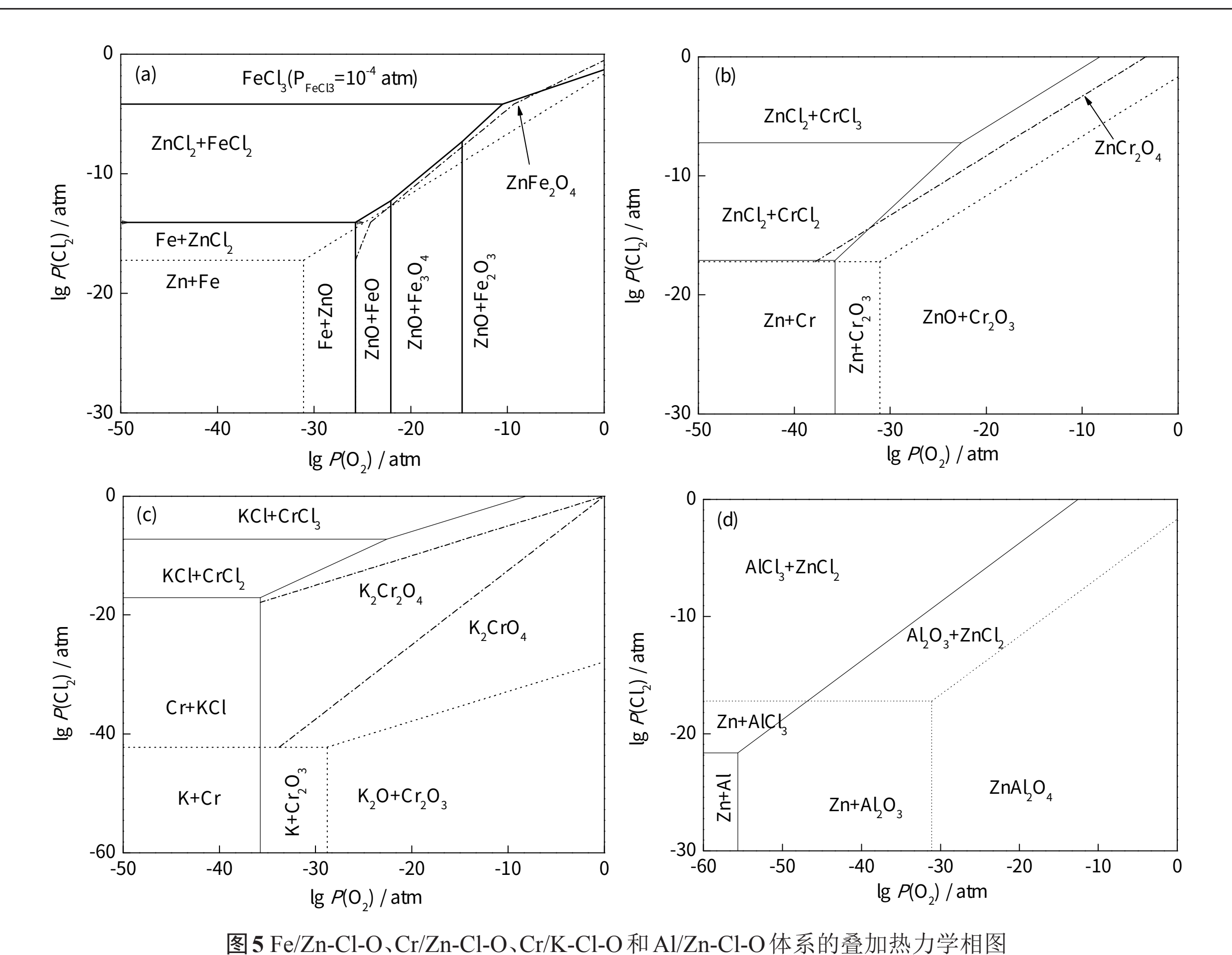


图5 Fe/Zn-Cl-O、Cr/Zn-Cl-O、Cr/K-Cl-O和Al/Zn-Cl-O体系的叠加热力学相图

Fig.5 Phase-stability diagrams at 600 ℃of the ternary Fe-Cl-O plus Zn-Cl-O (a), Cr-Cl-O plus Zn-Cl-O (b), Cr-Cl-O plus K-Cl-O (c) and Al-Cl-O plus Zn-Cl-O (d) (Solid lines = Fe/Cr-Cl-O; Dotted lines=Zn/K-Cl-O; dash-dotted lines=equilibrium for the formation of $ZnFe_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ and $K_2Cr_2O_4$ plus K_2CrO_4)

和Al/Zn-Cl-O体系的叠加热力学相图。首先根据$ZnCl_2$-KCl氯化物共晶相图，本研究所选择的$ZnCl_2$-KCl混合盐的熔点大约在250 ℃左右，因此在实验温度下$ZnCl_2$-KCl为熔融状态，Fe-Cr-Al合金主要是在熔融的氯化物中进行腐蚀。从热力学相图上可以发现，在$ZnCl_2$-KCl盐膜下所有合金表面的氧化铬膜不能够稳定存在，这与实验所观察到的现象基本吻合。合金表面形成疏松多孔的腐蚀产物，且腐蚀产物开裂严重，附着力差，在冷却过程中容易从基体上剥落。

从图1中的腐蚀动力学曲线可见，与纯氧化相比，合金在表面存在盐膜时发生了加速腐蚀，表明$ZnCl_2$-KCl盐对合金的加速腐蚀起了重要的作用。在本文的腐蚀环境中，主要的腐蚀性物质为O、Cl以及熔融$ZnCl_2$-KCl盐。根据盐融模型，金属或合金在融盐下的腐蚀过程往往与材料表面氧化膜与熔盐的反应相关，在熔融的氯化物盐中，合金表面形成的氧化物不断溶解或再析出使得材料最终失去保护。Spiegel等[13]曾研究发现，熔融的氯化物盐能迅速跟金属表面的Fe_2O_3或Cr_2O_3发生反应，具体发生的反应式如下：

$$4KCl+2Fe_2O_3+O_2=2K_2Fe_2O_4+2Cl_2(diss) \quad (1)$$

$$2ZnCl_2+2Fe_2O_3+O_2=2ZnFe_2O_4+2Cl_2(diss) \quad (2)$$

$$2ZnCl_2+2Cr_2O_3+O_2=2ZnCr_2O_4+2Cl_2(diss) \quad (3)$$

$$4KCl+2Cr_2O_3+O_2=2K_2Cr_2O_4+2Cl_2(diss) \quad (4)$$

反应过程中不断产生Cl_2，从而局部氯压增大，导致Cl_2向基体渗透，并在氧分压较低的区域如合金/膜界面处与基体中的Fe和Cr进一步发生如下反应(5)和(6)：

$$Fe+Cl_2(g)(diss)=FeCl_2(diss) \quad (5)$$

$$Cr+Cl_2(g)(diss)=CrCl_2(diss) \quad (6)$$

此过程中形成的金属氯化物会溶解在熔融的氯化盐中，另外也会向腐蚀产物/气体界面快速扩散，在氧分压较高处与氧气反应形成氧化铁和氧化铬并沉积下来，发生如下反应(7)和(8)：

$$2FeCl_2+\frac{3}{2}O_2=Fe_2O_3+2Cl_2 \quad (7)$$

$$2CrCl_2 + \frac{3}{2}O_2 = Cr_2O_3 + 2Cl_2 \tag{8}$$

通过以上方式形成的腐蚀产物一般疏松多孔，不能有效地阻碍腐蚀介质向合金渗透，并且在反应过程中再次产生的Cl_2向基体渗透，在氧分压较低区域再次与基体中的Fe和Cr发生反应，从而形成氯自持反应过程，如图6所示。此外，在合金表面形成的氧化铬膜容易与$ZnCl_2$-KCl盐反应形成氯化铬或铬酸盐[14,15]，因此，本研究中的Fe-xCr-5Al合金在氯化物熔盐下发生了保护性膜的溶解，从而导致合金发生了加速腐蚀。

在氧化-氯化环境中，金属的腐蚀过程通常受“活化-氧化”过程控制，由于合金表面的氧化铬在熔融氯化盐中发生溶解而产生氯气，溶解形成的氯可以通过膜中的孔隙等缺陷再扩散到基体金属表面，从而形成挥发性金属氯化物。由于膜/基体界面处聚集的氯化物逐渐增多，会通过膜中的缺陷向膜/气相界面扩散，当扩散到氧压比较高的区域，就会形成相应的氧化物而沉积下来。基体金属元素通过形成挥发性金属氯化物向外扩散，从而加速了其向外传输。在整个氯化-氧化过程中，氯起到催化腐蚀反应的作用，在整个反应过程中只需微量氯就可以维持整个反应持续进行下去。

此外，当金属氯化物在膜中转化生成相应氧化物时会导致膜中产生较大的生长应力，从而损伤了膜的机械特性，并导致膜层剥离，而且此时形成的氧化层疏松多孔存在很多裂缝和空隙，这些缺陷变成了挥发性物质在膜中快速扩散的短途通道，加速了物质的传输过程，最终导致腐蚀加速。

在膜层内部区域检测到大量Al和Cr的氧化物，这表明挥发性氯化物并不能完全挥发出去，而是转化为其氧化物。膜层内形成的铝的氧化物会阻碍Cl和挥发性氯化物的扩散，从而能有效抑制腐蚀。对于Fe-Cr-Al合金，Al是其中最活泼的金属元素，其次是Cr，最后是Fe。根据热力学原理，3种合金元素的氧化物和氯化物的相对稳定性主要取决于同一区域内O和Cl的局部分压。由于$AlCl_3$具有最低的自由能，因此Cl最可能在内部与Al反应形成$AlCl_3$[16]。李远士等[7]研究了Fe-Al合金在400~500 ℃于$ZnCl_2$-KCl熔融盐下的腐蚀，提出了$ZnCl_2$与合金中Al发生置换反应，反应式如下：

$$3ZnCl_2(l) + 2Al(matrix) = 3Zn + 2AlCl_3(l,g) \tag{9}$$

此过程中形成的$AlCl_3$，在极低的氧分压区域就会转化成相应的Al_2O_3，即如图6所示。这种转化反应所需的氧分压比Fe、Cr的氯化物转化为相应的氧化物所需的氧分压更低。因此往往会在膜层内部会优先形成Al_2O_3层，能有效阻碍基体元素向外扩散和外部腐蚀性介质向内扩散，从而降低腐蚀速度，这也是Al比Cr更有效抗氯化腐蚀的原因之一。

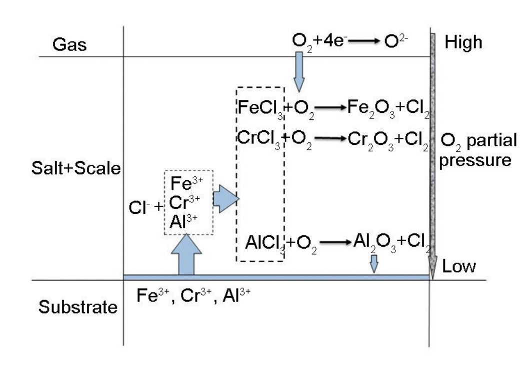


图6 在$ZnCl_2$-KCl盐膜下Fe-Cr-Al合金氯化-氧化过程的示意图

Fig.6 Schematic diagram for chloridation-oxidation of Fe-Cr-Al alloy beneath molten $ZnCl_2$-KCl deposits

5 结论

与空气中的氧化相比，3种Fe-xCr-5Al合金在KCl-$ZnCl_2$盐膜下均发生了不同程度的加速腐蚀，形成了疏松的腐蚀产物，腐蚀产物黏附性差。Cr含量增大并没有有效改善合金的抗氯化腐蚀能力，主要原因是由于其表面的氧化铬膜在KCl-$ZnCl_2$盐下转化生成铬酸盐并产生氯而引起活化-氧化，从而加速腐蚀。Al元素的有益作用在于其在氧化膜内形成一层氧化铝有效阻挡了氧化剂和基体金属元素的扩散，从而抑制了合金表面氧化铁的快速生成，降低了材料的腐蚀。

参考文献

[1] 潘太军, 胡静, 牛焱. KCl-$ZnCl_2$沉积盐导致Fe-15Cr-xAl合金表面氧化铬膜的退化 [J]. 材料研究学报, 2009, 23(4): 401

[2] 潘太军, 李杰. 氯化物盐膜下Fe-Si合金加速腐蚀行为的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(5): 40

[3] 李远士, 牛焱. 金属材料在垃圾焚烧环境中的高温腐蚀 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(4): 224

[4] 张允书. 金属氧化物在熔融Na_2SO_4中的溶解行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(2): 121

[5] Lu W M, Pan T J, Zhang K, et al. Accelerated corrosion of five commercial steels under a $ZnCl_2$-KCl deposit in a reducing environment typical of waste gasification at 673-773K [J]. Corros. Sci., 2008, 50 (7): 1900

[6] Li Y S, Al-Omary M, Niu Y, et al. The corrosion of various materials under chloride deposits at 623-723K in pure oxygen [J]. High Temp. Mater. Proc., 2002, 21(1/2): 11

[7] 李远士, 牛焱, 吴维弢. 几种工程材料及纯金属在$ZnCl_2$/KCl中的腐蚀 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(1): 428

[8] Li Y S, Spiegel M. Models describing the degradation of Fe-Al and Ni-Al alloys induced by $ZnCl_2$-KCl melt at 400~450 ℃ [J]. Corros. Sci., 2004, 46(8): 2009

[9] Li Y S, Spiegel M, Shimada S. Effect of Al/Si addition on KCl induced corrosion of 9% Cr steel [J]. Mater. Lett., 2004, 58(29): 3787

[10] 付广艳, 牛焱. 粉末冶金Cu-Cr合金在0.1 MPa纯氧气中的氧化 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 32

[11] Huntz A M, Bague V, Beauplé G, et al. Effect of silicon on the oxidation resistance of 9%Cr steels [J]. Appl. Surf. Sci., 2003, 207 (1): 255

[12] Tokei Z, Viefhaus H, Grabke H J. Initial stages of oxidation of a 9CrMoV steel: Role of segregation and martensite laths [J]. Appl. Surf. Sci., 2000, 165(1): 23

[13] Spiegel M. Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants [J]. Mater. Corros., 1999, 50(7): 373

[14] Pan T J, Niu Y. Internal attack of Fe-*x*Cr-10Al alloys induced by the presence of chlorine and sulfur in a reducing atmosphere at 973K [J]. Scr. Mater., 2007, 57(2): 97

[15] Pan T J, Zeng C L, Niu Y. Corrosion of three commercial steels under $zncl_2$-kcl deposits in a reducing atmosphere containing HCl and H_2S at 400~500 ℃ [J]. Oxid. Met., 2007, 67(1/2): 107

[16] Engkvist J, Bexell U, Grehk M, et al. High temperature oxidation of FeCrAl-alloys-influence of Al-concentration on oxide layer characteristics [J]. Mater. Corros., 2009, 60(11): 876

